Localized Magnetic Moments on the Virtual Bound State

金　吉　敬　人（京大理）

（1月11日受理）

1° 最近 dilute metalic alloy の localized magnetic moments の存在を解明する幾つかの理論が提出されている。それらは Friedel[1] に始まる virtual bound state の考えに基づいている。

Friedel は localized magnetic moments が存在するための条件として(a) virtual level が縮退していること、(b) exchang correlation が spin up と spin down の energy level を分離すること、(c) spin up or down の energy level が Fermi level の近傍にあり、その結果(b)により他方の spin level が conduction band の上に存在することが本質であることを指摘しておった。それに対し Anderson[2] は spin up と spin down の energy level を split するのは d-d coulomb repulsion によることを指摘し、virtual level が縮退していない場合にも Hartree-Fock 近似で localized moment の存在する解を求めた。

しかし Friedel と Anderson とは virtual level の考え方に本質的な相違がある。Friedel は Bloch wave function を用い、impurity の近傍でその wave function が大きな amplitude を持ち、energy E_K は δE の幅を有している。一方 Anderson は impurity にある d electron を localized wave function で記述している。

最近 Schriffer と Mattis[3] が Green function の diagram expansion を行い、self-energy part に low density approximation を用い、$\langle n_{ds}\rangle \lesssim 0.3$ or $1-\langle n_{ds}\rangle \lesssim 0.3$ $(s=\pm)$ の範囲で d-d Coulomb repulsion が screen されるために Anderson が指摘した d-state が縮退していない場合に localized moment が存在する解は否定されることを証明し、localized moment が存在するためには(a)(b)の条件が存在しなければならないことを証明している。

金吉敬人

本論ではAnderson model で Anderson が無視したdensity fluctuation term を計算し、d-state が縮退していない場合にはSchriffer とMattis が指摘したように常にlocalized momentが存在しないことを指摘し、更にsusceptibility を求める。mixing term によるvirtual level の幅をΔとすると$\Delta \gg kT$ の場合にsusceptibility は Pauli paramagnetism となり、$\Delta \ll kT$ の場合にLangevin paramagnetism となる。従つてAu, Cu, Zn 及び Aℓ と Ni (one d-hole virtual level)の alloy で localized magnetic moment が常温で観測されないのは $\Delta \gg \frac{1}{40}$ ev であるためと考えられる。

2° Hamiltonian は Anderson と同じものを用いる。

$$(1)\quad H=\sum_{K,\sigma}\varepsilon(\mathbf{k})\,a^{+}_{K\sigma}a_{K\sigma}+\sum_{\sigma}E_{d}\,n_{d\sigma}+U\,n_{d\sigma}n_{d-\sigma}+\sum_{K,\sigma}V_{dK}(a^{+}_{d\sigma}a_{K\sigma}+a^{+}_{K\sigma}a_{d\sigma})$$

$\langle\langle a_{d\sigma};a^{+}_{d\sigma}\rangle\rangle$ の運動方程式は

$$(2)\quad \left\{E-E_{d}-U\langle n_{d-\sigma}\rangle-\sum_{K}\frac{|V_{dK}|^{2}}{E-\varepsilon(K)}\right\}\langle\langle a_{d\sigma};a^{+}_{d\sigma}\rangle\rangle=\frac{1}{2\pi}+U\langle\langle(n_{d-\sigma}-\langle n_{d-\sigma}\rangle)a_{d\sigma};a^{+}_{d\sigma}\rangle\rangle$$

Anderson は右辺のdensity fluctuation term $\langle\langle(n_{d-\sigma}-\langle n_{d-\sigma}\rangle)a_{d\sigma};a^{+}_{d\sigma}\rangle\rangle$ を落しているためにlocalized moment が存在する解を得ることができた。しかしこの項はs-d mixing によりd-state の density fluctuation を与える項で、U repulsion を screen する方向に働いている。故にこの項はlocalized momentが存在するか否かに関して重要な働きをしているので、この項を計算する。

従つて$\langle\langle(n_{d-\sigma}-\langle n_{d-\sigma}\rangle)a_{d\sigma};a^{+}_{d\sigma}\rangle\rangle$ の運動方程式は

$$(3)\quad \left\{E-E_{d}-U(1-\langle n_{d-\sigma}\rangle)-\sum_{K}\frac{|V_{dK}|^{2}}{E-\varepsilon(K)}\right\}\langle\langle(n_{d-\sigma}-\langle n_{d\sigma}\rangle)a_{d\sigma};a^{+}_{d\sigma}\rangle\rangle=U\langle n_{d-\sigma}\rangle(1-\langle n_{d-\sigma}\rangle)\langle\langle a_{d\sigma};a^{+}_{d\sigma}\rangle\rangle$$

$$+\ll [(n_{d-\sigma}-\langle n_{d-\sigma}\rangle), H]_- a_{d\sigma}; a^+_{d\sigma}\gg$$

$$+\sum_K \frac{V_{dK}}{E-\varepsilon(K)} \ll [(n_{d-\sigma}-\langle n_{d-\sigma}\rangle), H]_- a_{K\sigma}; a^+_{d\sigma}\gg .$$

この右辺の才２項と才３項の中、例えば才２項は

$$\ll [(n_{d-\sigma}-\langle n_{d-\sigma}\rangle), H]_- a_{d\sigma}; a^+_{d\sigma}\gg$$

$$=\sum_K V_{dK}\{ \ll a^+_{d-\sigma} a_{K-\sigma} a_{d\sigma}; a^+_{d\sigma}\gg - \ll a^+_{K-\sigma} a_{d-\sigma} a_{d\sigma}; a^+_{d\sigma}\gg\}$$

で、この項は mixing term を通して $d\sigma$ state に d-σ electron が出入することを示している。従つて localized moment の存在を更に否定する方向に働く項で、従つてこれらの項を無視することができる。

従つて(3)を(2)に代入すると、

$$(4) \quad \{E-E_d-U\langle n_{d-\sigma}\rangle-\sum_K \frac{|V_{dK}|^2}{E-\varepsilon(K)} - \frac{U^2\langle n_{d-\sigma}\rangle(1-\langle n_{d-\sigma}\rangle)}{E-E_d-U(1-\langle n_{d-\sigma}\rangle)-\sum_K \frac{|V_{dK}|^2}{E-\varepsilon(K)}}\}$$

$$\times \ll a_{d\sigma}; a^+_{d\sigma}\gg = \frac{1}{2\pi}$$

ここで mixing term は

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\sum_K \frac{|V_{dK}|^2}{E-\varepsilon(K)\pm i\varepsilon} = \Delta E_2 \mp i\Delta$$

となるので、ΔE_2 は単に energy shift にほかならないので無視することにする。

従つて(4)は

$$(5) \quad \ll a_{d\sigma}; a^+_{d\sigma}\gg_{E\pm i\varepsilon} = \frac{1}{2\pi}\{ \frac{1-\langle n_{d-\sigma}\rangle}{E-E_d\pm i\Delta} + \frac{\langle n_{d-\sigma}\rangle}{E-E_d-U\pm i\Delta}\}$$

又は

$$(6) \quad \ll a_{d\sigma}; a^+_{d\sigma}\gg_{E\pm i\varepsilon} = \frac{1}{2\pi}\frac{1}{E-E_d-U'\langle n_{d-\sigma}\rangle}$$

但し

$$U' = \frac{U}{1+U\phi}$$

$$\phi = \frac{<n_{d-\sigma}>-1}{E-E_d \pm i\Delta}$$

故に(6)より理解されるようにdensity fluctuation termを計算するとU-repulsionをscreenすることになる。

従つて(5)より

(7) $$d^{\sigma} \equiv \frac{1}{2}\left(<n_{d\sigma}>-<n_{d-\sigma}>\right)$$

$$= -\frac{1}{\pi} d^{\sigma} \left\{\tan^{-1}\frac{\epsilon_F-\epsilon_+}{\Delta} - \tan^{-1}\frac{\epsilon_F-\epsilon_-}{\Delta}\right\}$$

ここで

$$\epsilon_+ = E_d + U \qquad \epsilon_- = E_d.$$

(7)の解として、$\Delta \neq 0$の場合には

(8) $$d^{\sigma}=0 \qquad \therefore <n_{d\sigma}>=<n_{d-\sigma}>$$

故にmixing termが存在する場合にはAndersonが指摘したようにlocalized momentの存在は否定される。特に$\Delta \to 0$の場合には(7)の右辺の$\{\cdots\}$の値が$-\pi$となり(7)は恆等式となる。しかし(5)で$\Delta \to 0$とすると、その式はHubbard[4)]がnarrow band correlationの問題で求めた解と一致する。

このようにdensity fluctuation termまで考慮に入れるとnondegenerate d stateではSchrifferとMattis が指摘したようにlocalized momentの存在は否定される。

3° susceptibilityを求めるためにAndersonのHamiltonianにfield termとchemical potentialの項を付加える。2°と同様の議論により再び(5)を求めることができる。但しenergy及びmixing termは例えばspin upに対し

$$\epsilon_+ \to \epsilon_+ = E_+ - \mu_B \cdot H \qquad E_+ = E_d + U - \mu$$

$\Delta \to \Delta_+$ (H=external field, μ=chemical potential)

Δ_+の + sign は mixing term の中に field dependence があることを示している。しかしその field term E_+の中にくり込んでしまうと $\Delta=\Delta_+$ として良い。

故に

$$(9)\quad \langle n_{d\sigma}\rangle = -\int_{-\infty}^{\infty} dE\, \mathcal{I}m\,[\langle\langle a_{d\sigma};a_{d\sigma}^+\rangle\rangle_{E+i\varepsilon} - \langle\langle a_{d\sigma};a_{d\sigma}^+\rangle\rangle_{E-i\varepsilon}]\,\frac{1}{e^{\beta E}+1}$$

に(5)を代入すると

$$(10)\quad \langle n_{d\sigma}\rangle = (1-\langle n_{d-\sigma}\rangle)\,\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dE\,\frac{1}{e^{\beta E}+1}\,\frac{\Delta}{(E-E_+^{\sigma})^2+\Delta^2}$$

$$+\langle n_{d-\sigma}\rangle\,\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dE\,\frac{1}{e^{\beta E}+1}\,\frac{\Delta}{(E-E_+^{\sigma})^2+\Delta}$$

field H で展開し linear な近似をとると

$$(11)\quad \langle n_{d\sigma}\rangle = (1-\langle n_{d-\sigma}\rangle)\,\frac{1}{\pi}\,\{F(E_-)+g(E_-)\,\frac{\mu_B H}{kT}\}$$

$$+\langle n_{d-\sigma}\rangle\,\frac{1}{\pi}\,\{F(E_-)-g(E_-)\,\frac{\mu_B H}{kT}\}.$$

但し

$$(12)\quad g(E_+) = \int_{-\infty}^{\infty} dx\,\frac{1}{e^{\beta(E_++\Delta x)}+1}\,(1-\frac{1}{e^{\beta(E_++\Delta x)}+1})\,\frac{1}{x^2+1}$$

$$(13)\quad F(E_+) = \int_{-\infty}^{\infty} dx\,\frac{1}{e^{\beta(E_++\Delta x)}+1}\,\frac{1}{x^2+1}$$

故に magnetic moment は

$$(14)\quad m=\mu_B(\langle n_\uparrow\rangle-\langle n_\downarrow\rangle)=\frac{(2-n)g(E_+)+ng(E_-)}{\pi+(F(E_+)-F(E_-))}\cdot\frac{\mu_B^2 H}{kT}$$

但し free electron との s-d mixing により $\langle n_\uparrow\rangle+\langle n_\downarrow\rangle=n(<1)$ を用いた。mixing term が存在しない場合には $\langle n_\uparrow\rangle+\langle n_\downarrow\rangle=1$ となる。

a) $\beta\Delta \ll 1$ の場合

$$\beta \to 0\ ;\ F(E_+) = F(E_-) = \frac{\pi}{2}\ ,\ g(E_+) = g(E_-) = \frac{\pi}{4}$$

従つて susceptibility χ は

$$\chi = \frac{\mu^2}{2kT} \tag{15}$$

$$\Delta \to 0;\ \frac{1}{\pi}F(E_+) \simeq \frac{1}{e^{\beta E_+}+1}\quad \frac{1}{\pi}g(E_+) \simeq \frac{1}{e^{\beta E_+}+1}\left(1-\frac{1}{e^{\beta E_+}+1}\right)$$

$\langle n_\uparrow \rangle + \langle n_\downarrow \rangle = 1$ を用いると

$$m = \frac{f(E_-)(1-f(E_-)) + f(E_+)(1-f(E_+))}{1+(f(E_+)-f(E_-)}\cdot\frac{\mu_B^2 H}{kT} \tag{16}$$

特に $E_d + U > \mu > E_d$ である場合には $\beta \to \infty$ $(T=0)$ で $f(E_+) \cong 0$, $f(E_-) \cong 1$.

従つて susceptibility は

$$\chi = \frac{\mu_B^2}{kT} = \infty \tag{17}$$

となる。

b) $\beta\Delta \gg 1$ の場合

$$\beta \to \infty\ ;\quad \frac{1}{\pi}F(E_+) \cong \frac{1}{\pi}\left\{\frac{\pi}{2} - \tan^{-1}\left(\frac{E_+}{\Delta}\right)\right\}$$

$$\frac{1}{\pi}g(E_+) \cong \frac{kT}{\pi}\ \frac{\Delta}{E_+^2+\Delta^2}$$

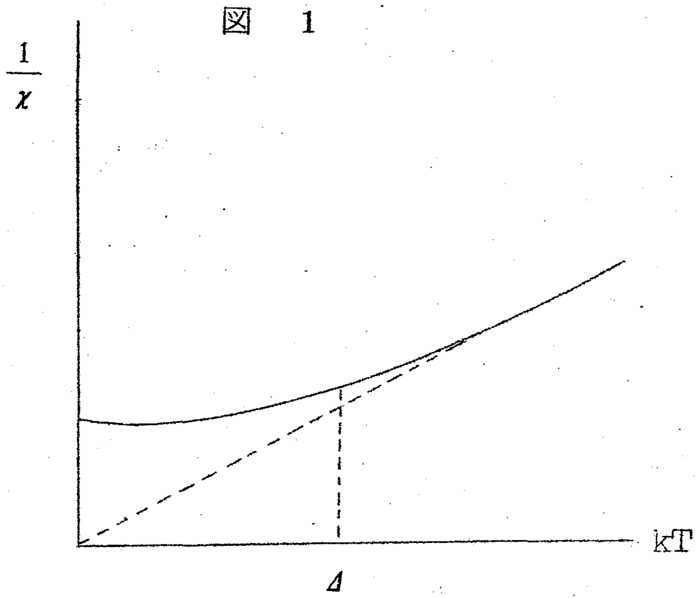
故に susceptibility は

$$\chi = \frac{(2-n)\dfrac{\Delta}{E_+^2+\Delta^2} + n\dfrac{\Delta}{E_-^2+\Delta^2}}{\pi - \tan^{-1}\dfrac{E_+}{\Delta} + \tan^{-1}\dfrac{E_-}{\Delta}}\,\mu^2 = \text{constant}. \tag{18}$$

故に susceptibility は図 1 のようになる。

Localized Magnetic Moments

図 1



このようにPauli paramagnetismよりLangevin paramagnetisへの移行が求められる。

従つてAu, Cu, Zn 及びAℓとNi (one d-hole virtual level)のalloyでlocalized magnetic momentが常温で観測されないのは $\Delta \gg \frac{1}{40}$ev であるためと考えられる。従つて $\Delta \ll \frac{1}{40}$ev (小さなmixing termを有する) 場合には常温以下でPauli paramagnetismよりLangevin paramagnetismへの移行が観測されるであろう。

終りに松原研の皆様に感謝します。

References

1) J. Friedel, "Metalic Solid Solutions"

2) P. W. Anderson, Phys. Rev. 124 41 (1961)

3) J. R. Schrieffer and D. C. Mattis, Phys. Rev. 140 A1412 (1965)

4) J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A276 238 (1963)